

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09306462 A**

(43) Date of publication of application: **28.11.97**

(51) Int. Cl **H01M 2/16**

(21) Application number: **08123073**

(22) Date of filing: **17.05.96**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:
HOSHI NOBUHITO
KUROKI MASAKATSU
NAMIKATA TAKASHI

(54) **BATTERY SEPARATOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which facilitates injection of electrolytic solution and has high ionic conductivity and safety by using a porous thin film having through holes and composed of copolymer containing bridged polyvinylidene fluoride or vinylidene fluoride.

SOLUTION: A separator is set to a porous thin film having through holes. The range of the hole diameter is preferable to be 0.01-5 μ m so as to facilitate suppression of dendrite generation and impregnation of electrolytic solution, and reduce resistance of the film. The film thickness is generally set to 5-500 μ m. The porosity is preferable to be 20-95vol.% so as to hold ionic conductivity and strength. A copolymer containing polyvinylidene fluoride or vinylidene fluoride, which

provides high conductivity in used for a separator, is adopted as a constitutional material. As for the latter, the vinylidene fluoride component is preferable to be 50wt.% or more. The bridging is preferable to be performed by 8-50Mrad electron beam irradiation after forming a porous thin film.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306462

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 2/16

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-123073

(22) 出願日

平成8年(1996)5月17日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 星 信人

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 黒木 正勝

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 南方 尚

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池用セパレーター

(57) 【要約】

【課題】 電解質溶液を含浸したときのイオン伝導度が高く、電解質溶液の注入が容易な材料であって、且つ電池を構成したときに高い安全性が確保できる電池用セパレーターを提供する。

【解決手段】 架橋されたポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる貫通孔を有する多孔質薄膜である電池用セパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋されたポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる貫通孔を有する多孔質薄膜であることを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項2】 架橋されたポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体が電子線照射により架橋されたことを特徴とする請求項1に記載の電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン電池等で電極間の短絡を防ぐために用いられるセパレーターに関する。

【0002】

【従来の技術】最近、携帯電話やパソコン等の小型化、軽量化のために高エネルギー密度の電池が要求され、これに対応する電池としてリチウムイオン電池のような新型電池が開発され、工業化されている。このような高エネルギー密度の電池では、エネルギー密度を高めるために正極および負極間の間隔は極力狭められ、電極間の短絡を防ぐために貫通孔を有する多孔質高分子セパレーターが用いられている。電解質溶液はこのセパレーターに含浸した状態で存在している。

【0003】このセパレーターには電極間の短絡を防ぐ機能以外にも、安全性を確保するための種々の機能が要求されている。例えばリチウムイオン電池のように高エネルギー密度の電池で可燃性液体が用いられているような場合には、発火を防ぐ機能も要求されている。即ち、何らかの理由で電池内で局所的な大電流が発生した場合には発熱が起こり、セパレーターが高熱に曝されることになるが、現在広く用いられているポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜の場合には溶融により多孔質の孔がふさがれ、導通を遮断する機構（ヒューズ効果）が採用されている。

【0004】しかしながら、該ポリオレフィンの微多孔膜の場合にはその材質が非イオン伝導性であること、またヒューズ効果を確実に発現させるために空隙率を小さく設定していることから電解質溶液を含浸したときの層全体としての伝導度が極めて低く、実際、電解質溶液そのものの伝導度よりも約1桁低い値となっている。また、電解質溶液との親和性が乏しいため、孔内に液を注入することは極めて困難で、系を真空にしたり界面活性剤を使用したりする必要があった。系を真空にする方法は効率が悪い上、製造工程を複雑にし、界面活性剤の使用は電気的特性に悪影響をおよぼす恐れがあった。

【0005】また耐薬品性や耐候性等に優れた材料としても提案されている（特開平4-239041号公報）。この場合、多孔体の孔径を適当な範囲に設定する

ことでデンドライトとよばれる樹脂状電析物の発生による性能低下や短絡を防止することができ、このような目的でポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデンの共重合体からなる多孔体を用い得ることは知られていた。イオン伝導性ポリマーであるポリフッ化ビニリデン系重合体は、比較的高いイオン伝導度は得られるものの、例えばリチウムイオン電池に用いた場合には高温ではプロピレンカーボネート等からなる電解質溶液に容易に溶解し、ポリオレフィンの場合とは異なって穴があいて短絡してしまう危険性があった。

【0006】このような問題点を解消するためには架橋による強度向上が有効な手段と考えられ、米国特許第5429891号明細書に電解質溶液をポリマー中に膨潤させたゲル状電解質として用いるためのセパレーターとして、空隙を持たない架橋フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルムを用いることが提案されている。しかしながら、この重合体は空隙を持たないため、高い伝導度を得るためには電解質溶液をポリマー中に膨潤させるための特別の処理が必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解質溶液を含浸したときのイオン伝導度が高く、電解質溶液の注入が容易な、耐薬品性を有する材料からなり、且つ電池を構成したときの高い安全性を確保するための機能を具備した電池用セパレーターを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】一般にフッ素系ポリマーへの架橋構造の導入は容易でなく、例えば電子線照射を行った場合には架橋よりも崩壊が主として進行することが知られている。本発明者らは、フッ素系ポリマーの中でもポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体が、貫通孔を有する多孔質薄膜においても架橋体として得ることができ、そのものが電池用セパレーターとして上記の従来技術の問題点を解決し得るものであることを見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 架橋されたポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体からなる貫通孔を有する多孔質薄膜であることを特徴とする電池用セパレーター。

(2) 架橋されたポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体が電子線照射により架橋されたことを特徴とする上記1の電池用セパレーター。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のセパレーターは貫通孔を有する多孔質薄膜である。該セパレーターの平均孔径は使用する電池の種類により適性の範囲が異なるので一概には限定されないが、例えばリチウムイオン電池のようにデンドライトの発生を抑制する必要がある場合には孔径は小さい方が好ましい。一方、電解質溶液の含浸を容易にし、含浸したとき

の膜の抵抗を小さくするためには孔径は大きい方が好ましい。一般的には $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のものが用いられ、好ましくは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲のものが用いられる。

【0011】該セパレーターの膜厚はやはり使用する電池の種類により適性の範囲が異なるので一概には限定されるものではないが、一般的には $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。 $5 \mu\text{m}$ 未満では強度が不足し、また電池を組み立てたときに電極間でショートしやすくなる。また $500 \mu\text{m}$ を越える膜厚では膜全体の実効電気抵抗が高くなりすぎるうえ、電池としての体積当たりのエネルギー密度が小さくなる。

【0012】該セパレーターの空隙率は、 $20 \sim 95$ 体積%が好ましい。 20% 未満では電解質溶液を含浸したときのイオン伝導度が十分に高くなく、好ましくは 30% 以上、さらに好ましくは 40% 以上である。また 95% を越えると十分な強度が得られにくく、デンドライトの抑制効果も乏しくなり、好ましくは 90% 以下である。

【0013】該セパレーターに貫通孔を有することは例えば膜に 1 atm の静水圧をかけたときの透水量（透水率）で確認することができる。この場合の透水率としては $5 \text{ リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上 $50 \text{ 万リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以下のものが好ましく、 $20 \text{ リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上 $10 \text{ 万リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以下のものがさらに好ましい。 $5 \text{ リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 未満では抵抗が大きくなりイオン伝導度が低くなる。 $50 \text{ 万リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ を越えるとデンドライトの発生を抑制することができない。ここで透水率の測定は以下のような方法で行われる。すなわち、直径 25 mm に打ち抜いた膜をエタノールに 15 分間以上浸漬し、次いで有効面積 3.5 cm^2 のメンブランフィルターホルダーに組み込み、 25°C の水を充たし、 1 atm の静水圧をかけたときの水の透過量を測定する。

【0014】本発明のセパレーターを構成する材料はポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンを含む共重合体である。このようなポリフッ化ビニリデン系の材料はイオン伝導性であるため、セパレーターとして用いたときにも高い伝導性が得られる。具体的にはフッ化ビニリデンの単独重合体のほか、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフ

ルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を例示することができる。これらは単独、またはこれらの重合体の混合物として用いることができるほか、フッ化ビニリデンを含まない重合体との混合物として用いることもできる。ここでフッ化ビニリデン成分を共重合体、または混合物として含む場合、フッ化ビニリデン成分は 50 重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは 75 重量%以上である。 50 重量%未満ではイオン伝導性が低くなりすぎる。特に電子線による架橋を行う場合にはフッ化ビニリデン成分が少なくなると架橋しにくくなるので 85 重量%以上であることが特に好ましい。

【0015】本発明のセパレーターを製造するにあたり、架橋構造は重合時、多孔質薄膜の成膜時、成膜後のどの段階で導入してもかまわないが、架橋後に多孔質構造を形成させるのは困難なため、多孔質薄膜の成膜後に架橋するのが好ましい。この架橋の方法としては例えば電子線、 γ 線、X線、紫外線等の輻射エネルギー照射、ラジカル開始剤を含有させて熱や輻射エネルギー照射により反応させる方法、アルカリ処理（脱HF）後に反応性基を反応させる方法等を用いることができる。この場合、ジまたはトリ（メタ）アクリレート、ジまたはトリアリル化合物、ジまたはトリグリシジル化合物等のいわゆる架橋性モノマーを共存させておくこともできる。これらの架橋方法の中では共存成分による電気化学的副反応や微量の水分による加水分解等による性能低下を起こさないという点で電子線照射による架橋が好ましい。従来の技術で述べた米国特許第 5429891 号明細書には電解質溶液をポリマー中に膨潤させたゲル状電解質として用いるためのセパレーターとして、空隙を持たない架橋フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルムを用いることが記載されているが、架橋の方法が架橋性モノマーを共存させるものであったため、得られた架橋重合体は本来のポリフッ化ビニリデンの化学的安定性を損なう恐れがあった。電子線照射による架橋を行なう場合、照射量は $5 \sim 100 \text{ Mrad}$ の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは $8 \sim 50 \text{ Mrad}$ の範囲である。 5 Mrad 未満では架橋の効果が充分でなく、 100 Mrad を越えると架橋よりもポリマー構造の崩壊が進行する。

【0016】この架橋構造形成の確認は、未架橋ポリマーを溶解する溶剤への溶解性により確認することができる。即ち、架橋による3次元網目構造を有するポリフッ化ビニリデン系重合体は可溶性溶剤に溶解しない成分を有し、均一溶解しないことから架橋構造形成を判別することができる。この可溶性溶剤は、ポリマーの種類により異なるため限定されないが、通常、N-メチルピロリドン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドな

どの溶剤で判別できる。

【0017】貫通孔を有する多孔質薄膜の製造方法は特に限定されないが、例えばマイクロフィルターやウルトラフィルターを製造する方法を利用することができ、例えば特開平3-215535号公報に記載の方法や特公昭61-38207号公報に記載の方法、特開昭54-16382号公報に記載の方法を利用することができる。これらの例としては具体的には熔融法や湿式法が挙げられ、熔融法はポリフッ化ビニリデン系重合体を可塑剤や無機粉体等と共に熔融後、平膜状にプレス成形し、可塑剤や無機粉体等を抽出除去するものである。また湿式法はポリフッ化ビニリデン系重合体を界面活性剤や添加剤等と共に溶媒に溶解しておき、これを液膜状で非溶媒中に浸漬することで凝固させ、溶媒や界面活性剤や添加剤等は洗浄除去するものである。

【0018】本発明の電池用セパレーターは電解液溶液を含浸させた状態で用いられるが、セパレーターに電極を重ね合わせてから含浸させることもでき、セパレーターに含浸させてから電極を重ね合わせることもできる。また含浸させる方法としては、該セパレーターを電解質溶液に室温または加熱下で含浸させるだけでよく、必要により減圧にして空隙内の空気を排除してもよい。

【0019】本発明の電池用セパレーターは電解質溶液を含浸したときのイオン伝導度が高く、液の注入も極めて容易で、電池を構成したときの安全性が高いことからリチウムイオン電池にとどまらず、鉛電池、アルカリ電池、ニッケル水素電池等種々の電池に応用できるため産業上有用である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。イオン伝導度の測定は、電解質溶液を含浸した多孔質シートを金属電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行ない、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

【0021】透水率の測定は、直径25mmに打ち抜いた膜をエタノールに15分間以上浸漬し、次いで有効面積3.5cm²のメンブランフィルターホルダーに組み込み、25℃の水を充たし、1atmの静水圧をかけたときの水の透過量を測定する。

【0022】

【実施例1】ポリフッ化ビニリデン製のメンブランフィルター（デュラポアGVHP、孔径0.22μm、膜厚125μm、空隙率75%、ミリポア社製）に電子線照射（照射量30Mrad）し、架橋したシートを作成した。電子線照射前のフィルターはジメチルアセトアミド中で加熱したところ完全に溶解したが、該シートは形状を保ったままであり、架橋していることが確認された。該架橋シートの透水率は14000リットル/m²・h

ratmであった。この得られたシートを、LiBF₄のエチレンカーボネート/プロピレンカーボネートの1:1混合溶媒の1mol/リットル溶液に室温で浸漬したところ、直ちに容易に溶液が含浸した透明シートが得られた。該シートを2枚のステンレスシートで挟み込み、ステンレスシートを電極としてインピーダンス測定（EG&G社、389型インピーダンスメーター）を行なった結果、室温におけるイオン伝導度は1.2×10⁻³S/cmであった。また、該電解質溶液を含浸したシートの両面をステンレスシートで挟み込んだ状態で、熱電対を埋め込んだアルミナ板で両面を押さえ、さらに加熱可能な油圧プレス機で保持した後、ステンレスシート電極間の交流インピーダンス測定を行いながらプレスダイを加熱してインピーダンスの温度依存性を測定した。インピーダンス測定は日置電気製LCRメータを用いて、室温から220℃まで、測定周波数1kHzで行なった結果、室温から130℃にかけてなだらかな変化の後、130℃から150℃にかけて抵抗がやや減少した後、再び220℃までなだらかな変化を維持し、短絡することはなかった。

【0023】

【実施例2】ポリフッ化ビニリデン製のメンブランフィルター（デュラポアHVHP、孔径0.45μm、膜厚125μm、空隙率75%、ミリポア社製）に実施例1と同様に電子線照射（照射量30Mrad）し、架橋したシートを作成した。電子線照射後のフィルムは加熱したジメチルアセトアミド中でも形状を保ったままであり、架橋していることが確認された。該架橋シートの透水率は34000リットル/m²・hr・atmであった。このシートに実施例1と同様に電解質溶液を含浸させたところ、室温で直ちに溶液が含浸した透明シートが得られた。該シートの室温におけるイオン伝導度を測定したところ、1.5×10⁻³S/cmであった。

【0024】

【実施例3】平均粒径10μmのLiCoO₂粉末とカーボンブラックを、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業（株）製KF1100）のN-メチルピロリドン溶液（5重量%）に混合分散してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成は、LiCoO₂（85%）、カーボンブラック（8%）、ポリマー（7%）とした。このスラリーをアルミ箔上にドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚110μmのシートを作製した。次に平均粒径10μmのニードルコックス粉末に、上記と同じポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液（5重量%）を混合してスラリーを作製した（乾燥重量混合比：ニードルコックス（92%）、ポリマー（8%））。該スラリーを金属銅シートにドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚120μmでフィルム（電極層）を形成した。

【0025】LiCoO₂電極シート、ニードルコーク

ス電極シートをそれぞれ2cm角に切断し、実施例1で作成した、電解液溶液を含浸したシートを2.3cm角に切断して、2枚の電極シートが該シートを挟むように積層してコークス（負極）／電解質薄膜／ LiCoO_2

（正極）で接合した電池を形成した。ついで該電池の正極、負極にステンレス端子を取り付け、ガラスセルの端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。該電池を充放電機（北斗電工101SM6）を用い電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で充放電を行なった。充電後の電極間電位は4.2V（定電流後4.2V定電位充電）であり充電が確認できた。また放電はカットオフ電圧2.7V定電流放電で行った結果、初回充放電効率80%、2回目以降の充放電効率は99%以上で繰り返し充放電が可能であり、二次電池として作動することが確認できたことから該多孔質シートがセパレーターとして機能している事がわかった。

【0026】

【比較例1】実施例1で用いたメンブランフィルター *

*（デュラポアGVHP）に、電子線照射をせずに電解質溶液を含浸し、室温におけるイオン伝導度を測定したところ、 1.6×10^{-3} であった。該電解質溶液を含浸したシートについて実施例1と同様にインピーダンスの温度依存性を測定したところ、室温から130℃にかけてなだらかな変化の後に短絡し、測定不能となった。

【0027】

【比較例2】ポリプロピレン製のメンブランフィルター（デュラポアANフィルターAN06、孔径 $0.6\mu\text{m}$ 、ミリポア社製）に実施例1と同様に電解質溶液の含浸を試みたところ液をはじいてしまい、含浸されなかった。

【0028】

【発明の効果】本発明の電池用セパレーターは電解質溶液を含浸したときのイオン伝導度が高く、電解質溶液の注入も極めて容易で、電池を構成したときに高い安全性を確保でき、特にリチウムイオン電池に好適に用いることができる。